

6.2 Virialentwicklung für reale Gase

$$\frac{P}{k_B T} = g + b_2(T)g^2 + b_3(T)g^3$$

$$= \frac{1}{V} \ln Z_G \quad \text{mit } Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{Z^N} Z_N$$

b) Klassischer Grenzfall

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{\lambda^{3N}} \underbrace{Q_N(T, V)}$$

$$= \frac{1}{N!} \int e^{-\beta U_N(\mathbf{r}^N)} d^{3N} \mathbf{r}$$

• Paarpotential $v(r)$:

(i) Mayer-Funktion: $f(r) = \exp[-\beta v(r)] - 1$ (6.18)

(ii) $\rightarrow Q_N = \frac{1}{N!} \int d^{3N} \mathbf{r} (1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j} \sum_{k < l} f_{ij} f_{kl} + \dots)$ (6.19)

$$f_{ij} = f(r_{ij})$$

(iii) Cluster-Integral:

$$\int d^{3N} \mathbf{r} \sum_{i < j} \sum_{k < l} \dots f_{ij} f_{kl} \quad (6.20)$$

graphische Darstellung:

- ... Vertex / Teilchen mit Position \underline{r}_i
- ... Bindung = f_{12} zwischen \underline{r}_1 und \underline{r}_2

Integral

Graph

1

•

f_{12}

—

$f_{12} f_{23}$

—•—

verbunden

$f_{12} f_{34}$



nicht verbunden
(zerfällt in verbundene
Graphen)

wichtig
sind

Cluster mit verbundenen Graphen:

$$b_j(T) = \frac{1}{n_j! V} \sum_{\text{Konvertion}} \int d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_{n_j} \prod_{\langle i, k \rangle \in T} f_{ik} \quad (6.21)$$

n_j ... Zahl der Vertices / Teilchen

\sum ... Permutation der Teilchen (s.u.)

baue daraus alle möglichen Cluster-Integrale zusammen!

(iv) Beispiele:

$$\bullet \text{---} \bullet \stackrel{(6.21)}{=} \frac{1}{2!V} \int d^3 r_1 d^3 r_2 f(r_{12}) = \frac{1}{2!V} \int d^3 r_1 d^3 r_{12} f(r_{12})$$

$$\bullet \text{---} \bullet = \frac{1}{2} \int d^3 x f(x) \quad (6.22)$$

Tabelle: s. Kopie

Beachte: $b_4 = \triangle$... nicht reduzierbarer Graph („Stem“)

$b_3 = \text{Y-shape}$... reduzierbarer Graph

ΣΣΣΣΣ f f f f f

(v) Berechnung von $Q_N(T, U)$:

allgemeinster Term von Q_N :

Permutationen gleicher
Cluster-Integrale!

Permutationen der Vertices innerhalb
Cluster sind schon in b_j berücksichtigt

$N!$ Reihe -
Eigen von
Teil der

kürzt Vorfaktor in (6.21)

$$\frac{1}{N!} \left\{ \frac{N!}{\prod_i m_i! (v_i!)^{m_i}} \prod_j [V_{v_j} b_j(T)]^{m_j} \right\} \quad (6.23)$$

Vorfaktor in Def. von Q_N Möglichkeit N Vertices auf die Graphen zu verteilen, wobei $N = \sum_i m_i v_i$ Produkt von verbundenen Clusterintegralen

$$\rightarrow Q_N = \sum_{\sum m_j v_j = N} \prod_j \frac{[V b_j(T)]^{m_j}}{m_j!} \quad (6.24)$$

alle Sätze von m_j mit $N = \sum_j m_j v_j$

(vi) Berechnung von $\ln Z_G$:

$z = e^{\beta \mu}$

$$\ln Z_G \stackrel{(6.10)}{=} \ln \left\{ \sum_{N=0}^{\infty} z^N \lambda^{-3N} Q_N \right\} \quad (6.16)$$

z_N

$$= \ln \left\{ \sum_{N=0}^{\infty} z^N \lambda^{-3N} \sum_{\sum m_j v_j = N} \prod_j \frac{(V b_j)^{m_j}}{m_j!} \right\}$$

$N = \sum_j m_j v_j$

$$= \ln \left\{ \prod_j \sum_{m_j=0}^{\infty} \frac{[(z \lambda^{-3})^{v_j} V b_j]^{m_j}}{m_j!} \right\}$$

$$= \ln \prod_j \exp [(z \lambda^{-3})^{v_j} V b_j]$$

$$\boxed{\ln Z_G = \sum_j V (z \lambda^{-3})^{v_j} b_j(T)} \quad (6.25)$$

(vii) Berechnung der Virial Koeffizienten:

Vergleich von (6.25) mit (6.11):

$$\ln Z_G = a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3 + \dots$$

$$\begin{aligned} \rightarrow a_1 &= V \lambda^{-3} b_1 \\ a_2 &= V \lambda^{-6} b_2 \\ a_3 &= V \lambda^{-9} (b_3 + b_4) = V \lambda^{-9} (2b_2^2 + b_4) \end{aligned}$$

in (6.15)

$$\left[\frac{P}{k_B T} = \rho + K_2 \rho^2 + K_3 \rho^3 \right]$$

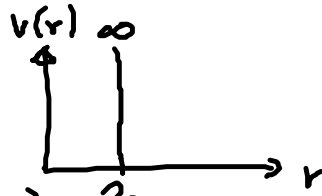


$$\begin{aligned} B_2(T) &= -V \frac{a_2}{a_1^2} = -b_2 = -\frac{1}{2} \int d^3x f(x) = -2\pi \int dr r^2 f(r) \\ B_3(T) &= V^2 \left(4 \frac{a_2^2}{a_1^4} - 2 \frac{a_3}{a_1^3} \right) \\ &= -2b_4 = -\frac{1}{3} \int d^3x d^3y f(x) f(y) f(|x-y|) \end{aligned} \quad (6.26)$$

NB: nur die nicht-reduzierbaren Graphen b_2 (—) und b_4 (\triangle) kommen vor!

• Beispiele:

(i) harte-Kugeln-Paarpotential:



$$\begin{aligned} (1) B_2(T) &\stackrel{(6.26)}{=} -2\pi \int_{2a}^{\infty} dr r^2 (e^{-\beta v(r)} - 1) \\ &= 2\pi \int_0^{2a} dr r^2 \cdot 1 = \frac{2\pi}{3} r^3 \Big|_0^{2a} \end{aligned}$$

$$\rightarrow \boxed{K_2(T) = b_0 = 4 \times \frac{4\pi}{3} a^3 = 4 \times \text{Eigenvolumen}} \quad (6.27)$$

(2) Virialentwicklung bis $B_7(T)$: s. Kopie

(ii) Lennard-Jones-Potential:



(1) $B_1(T)$ nur numerisch berechenbar

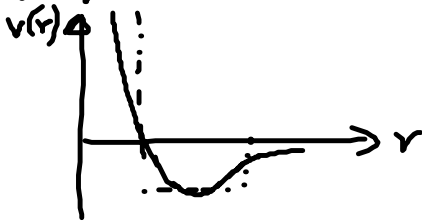
(2) $B_2^*(T) = \frac{B_2(T)}{b_0}$ als Funktion von $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$: s. Kopie

reduzierte Virialkoeffizient und Temperatur

→ L} Potential liefert „Masterkurve“ für experimentelle

Daten realer Gase

(3) „Square-well“ Potential liefert ähnlich gute Resultate



→ $B_2(T)$ nicht sehr sensitiv für $v(r)$

(4) $B_3^* = \frac{B_3}{b_0}$ als Fkt. von T^* :

s. Kopie

[Mc Quarrie, Fig. 12.6. S. 238]